示す様に光吸収層 6 の所望の位置にレーザ光 8 を 照射すると、光吸収層のレーザ光を照射された部 分はレーザ光を吸収して溶融し破れて小さな穴が あく。

その結果、第2図(c)に示す様に光吸収層6によって隔てられていた発色剤と助色剤がこの小さな穴を並じて混ざり合い発色する。情報はこの発色点の形で記録ないし記憶され、読み出しは別の光源で験記録業子上を走査し発色点による反射率、透過率等の変化を検出することにより行われる。

[発明が解決しようとする問題点]

上記の光記録案子に於いて、記録の高密度化を 図るためには光吸収層 6 が極力薄く、平坦で、かつ腹厚のむらのないものが望ましい。しかいながら、従来の光記録案子において、光吸収層は例えば真空旅着法又は回転塗布法などによって基板上に被以されているため、厚さを200~500 A以下に薄くしようとすればピンホールが多発しやすく、このピンホールの箇所で発色剤と助色剤の2

以下、木苑明を詳細に説明する。

本発明に係わる光記録楽子は2成分系の発色反応を利用するものであり、詳しくは染料のロイコ体と接触して発色せしめるフェノール性化合物との発色反応を利用するものである。

したがって、本発明に係わる光記録案子は通常 無色ないし淡色の染料のロイコ体からなる A 層 と、前記染料のロイコ体と接触して発色せしめる フェノール性化合物からなる B 層と、光吸収性物 質からなる光吸収層と、反射層とから基本的に構 成されるものである。 [問題点を解決するための手段]及び [作用]

本発明に用いられるA層の通常無色ないし液色の染料のロイコ体としては例えばトリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系等があり、それ等に含まれる具体的な化合物の詳細を掲示すると第1表の通りである。

	9	ŧ)		*	张	32	\$	æ	誕	22	₽x	팵	奔	批	3	Ħ
	Æ	货	箱	幸	4€	垂	葡	2	#	#5	***	銋	盘	罐	-	#
	24	ဥ	p	p	p	P	ဝ	p	p	P		Р	P	þ	p	٩
}	が	180	123	163	210	174	125	230	140	150	107	125	108	125	152	108
	2	1	ł			₹ .	₹ :	₹			₹		₹	. ₹	₹ .	≀
	(元 事)	175	120		200	172	123	220			. 80	123	105	123	1 4 8	10
ŀ	•		<u></u>	ע	4		۸	^	4	Υ .	٨	D	`	`	۸	u
- 1		i		1.8	ם		th.	🔨	ם	7	γ ,	ער	2	ų	*	2
- 1			`		•	7	*	~	•	3	7	к	7-	74	7	,
*	l		***	60 %	7	4	. 5	^	4	ı,	*	\	,	λ .	, N	
		7	4	. 0	•	*	N	₹.	•.	'	*	=	7	*	Υ .	7
-		-	5 ·	ω,	5	5	*	11	ຕ	ע	л	<u> </u>	7	7	7	3
_		~	*	2) 4	4	_	#		1		7	2	y y	r Y	"_	3
SE		Φ.	*	# *	* .	`	4	,	m 7			-	7	2		#
		_	27	0 2		***	3	· :	h "	,	4	3	#	#	۱.`	"
		^	٠ ـ	24 II	60	_	^	80	54	. ₹	, ,		I	1	æ .\	<u> </u>
- 1		١	40	את	2.5	4	, ,	-	* 1	*	, ,	,	\ \ \		_ n	-
1		*	. 4	20	‴	H.	, .	, .	חב	2	Ÿ	Y	'		וגם	4 2
i		*	**	スカ	7	2	3	3	K 4	ĸ		2	60 %	σ y	~ B	. 10
Ì		3	7 7	" -	4.7	K	*	1	םע	ב ע	#	#	3 m	12 m	227	וגס
		4	2 × 3	,,	HW	<u>.</u> ا	н	ну	. 3	. 1	_	_	עלוו	עם	. K	. ه
		K	ווע	4.1	2 *	~	5	20	4 11	40	٦.	3.3	нв	∞ □	د فت	· ~ 7ı
		2		. 5	. 3			. 4	н	. 2	15-1		וע'ע	• ฆ	. >	· K
			4 7	→ K	67	es.	г.	e ≠	4 V	4 +	4.5	ω λυ·	ө к	юĸ	ω <u>*</u>	4 /
		4:	, N	これ	、アガギャン味			十一八 元		アニンチアジン派	אישתםתא					

次に、前記染料のロイコ体と接触して発色 せしめるB層のフェノール性化合物としては、 例えばp-t-ブチルフェノール、αーナフトー ル、βーナフトール、フェノールフタレイン、 ピスフェノールA、4-ヒドロキシジフェノキシ ド、 4-ヒドロキシアセトフェノン、 3,5-キシ レノール、チモール、ヒドロキノン、4-ター シャリーブチルフェノール、 1-ヒドロオキシ フェノキシド、メチル-4-ヒドロオキシベンゾ エート、カテコール、 (-ヒドロオキシアセト フェノン、レゾルシン、4-ターシャリーオクチ ルカテコール、 4.4′ーセカンダリープチリデン ジフェノール、 2,2 ~ ジヒドロキシジフェニ ル、 2,2 * - メチレンピス(4- メメチル-8-ター シャリーブチルフェノール)、 2,2 ーピス(4 * ーオキシフェニル) プロパン、 4,4´ーイソプロ ピリテンビス (2-ターシャリーブチルフェノー ル)、 4.4′ーセカンダリープチリデンジフェ ノール、ピロガロール、フロログルシン、フロロ グルシンカルボン酸等が挙げられる。

次に、本発明における光吸収層の形成に用いられる光吸収性物質としては赤外線を吸収する光吸収色素であれば如何なるものでもよく、例えば赤外線を吸収して溶融する溶融性光吸収色素、又は赤外線を吸収して昇華する昇華性光吸収色素、及び非溶融性色素、非昇華性色素等を用いることができる。

該かる光吸収色素の1例をあげれば、例えば倒フタロシアニン、バナジウムフタロシアニン等の 金属フタロシアニン、含金属アゾ染料、酸性アゾ 染料、フルオレスセイン等のキサンテン系色素等 がある。

本発明に係わる光記録素子はA層、B層及の単分でであるとも一層は各構成物質の単分子膜又はその果紙版から構成されることを1つの特徴とするものである。したがって、A層での関係とするものである。以はその果紙を形成の果然を形成の果然をできる場合には、前記の染料のロイコ体、フェノの透りには、前に、ないでは、では光吸収性物質はいずれも分子の基準となる位に銀水基、碳水基又はその両方の基を導

入した誘導体を用いる必要がある。

破水基及び規水基には一般に使用されるものであれば如何なるものでも用いることができるが、特に好ましくは碳水基としては炭素原子数 5 ~ 30 の長鎖アルキル基、銀水基としてはカルボキシル
広及びその金属塩(例えばカドミウム塩)が望ましい。

他方、A層、B層又は光吸取層が単分子膜又はその果故膜を形成しない場合には、各層はいずれも従来の被膜方法により形成される膜であれば如何なる膜でも用いることができ、それ等の中で例えば恋着膜、塗布膜、浸透膜、ラミネート等の堆積膜からなる層が好ましい。

なお、A層及びB層の膜厚は、単分子膜又はその累積膜、或いは堆積膜を用いるいずれの場合においても、 200Åから10μの範囲が望ましく、好適には1,000 Åから1μの範囲である。

他方、光吸収層の膜厚は、単分子膜又はその果 锇膜を用いる場合には、30Åから1,000 Åの範 囲が望ましく、好適には50Åから200 Åの範囲で

ものである。

かか良いにことののの の現後では、Jangmuirらの の現後では、Langmuirらの の現後では、Langmuirらの の現後では、シーラーに の現代では、Jangmuirらの の現代では、Jangmuirらの の現代では、Jangmuirらの の現代では、Jangmuirらの の現代では、Jangmuirらの を発見いいる。 の現代では、Jangmuirらの を発見いいる。 の現代では、Jangmuirらの を発見いいる。 の現代では、Jangmuirらの を発見いいる。 の現代では、Jangmuirらの をはは、Jangmuirらの をはは、Jangmuirらの をはばいる。 ののままなが、 のののでは、Jangmuirらの をはは、Jangmuirらの ののではは、Jangmuirらの をはは、Jangmuirらの ののでは、Jangmuirらの をはは、Jangmuirらの をはは、Jangmuirらの をはは、Jangmuirらの をはは、Jangmuirらの をはは、Jangmuirら ののでは、Jangmuirら をできる。 ののできる。 では、Jangmuirら をできる。 のののできる。 は、Jangmuirら をできる。 のののできる。 は、Jangmuirら ののできる。 ののできる

$\Pi A = k T$

が成り立ち、"気体膜"となる。ここに、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。 A を十分小さくすれば分子間相互作用が強まり二次元関体の" 要縮膜 (または固体膜)"になる。 凝縮膜はプラスチック基板、ガラス悲板などの種々の材質や

あり、又、堆積膜を用いる場合には、80Åから 1,000 Åの範囲が望ましく、好適には140 Åから 400 Åの範囲である。

本発明において、反射層は光を反射する物質で あれば如何なるものでもよく、例えばアルミ等の 金属反射層、誘電体ミラー等が挙げられる。

なお、反射層の中で、特に金属反射層の膜厚は 1.000 Å~2.000 Åが好適である。

また、本発明において芸板に使用される材料としては、シリコン等の半導体材料、アルミ等の金属材料、舒適には強化ガラス、更に舒適にはアクリル(PNMA)、ポリカーボネート(PC)、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール(PVC)、ポリスチレン等のプラスチック材料、セラミックス材料が好ましい。

前述の通り本発明に係わる光記録案子は、染料のロイコ体からなるA層、フェノール性化合物からなるB層及び光吸収性物質からなる光吸収層のうち少なくとも一層が構成物質の単分子膜又はその果積膜から構成されることを1つの特徴とする

形状を有する担体の表面へ一層ずつ移すことができる。

次に本発明に使用する染料のロイコ体、フェノール性化合物又は光吸取性物質である親水基、 疎水基を併有する有機分子の単分子膜又はその果 籍誰を形成する方法についてさらに詳述する。

まず該有機分子をベンゼン、クロロホルム等の揮発性溶剤に溶解し、シリンダ等でこれを第3図に概略した単分子累積膜形成装置の水槽10内の水相11上に展開させる。

該有機分子は、溶剤の揮発に伴って、親水基 12 を水相に向け、疎水基 13を気相に向けた状態で水 相 1.1 上に展開する。

次にこの析出物(有機分子)が水相11上を自由 に拡散して広がりすぎないように仕切板(またた 浮子)14を設けて展開面積を開展して膜物質の集 合状態を制御し、その集合状態に比例した表面 エの仕切板14を動かし、展開面積を縮 少して限物質の集合状態を制御し、表面圧を徐々 に上昇させ、累積膜の製造に適する表面圧 πを設 定することができる。この表面圧を維持しながらかかに清浄な基板14を垂直に上下させることにより単分子膜16が基板上に移しとられる。単分子膜16は以上で製造されるが、単分子層果積膜17は前配の操作を繰り返すことにより所望の累積数の単分子層果積膜が形成される。

Y型膜は有機分子の親水基同志、疎水基同志が 向い合っているので強固である。

それに対し、基板 15を水中に引き下げるときにのみ、基板面に該有機分子を移し取る方法もあ

が、基板表面に界面活性物質が付着していると、 単分子層を水面から移しとる時に、単分子膜が乱れ良好な単分子膜または単分子層累積膜ができないので基板表面が清浄なものを使用する必要がある。

基板上の単分子膜または単分子層累積膜は、十分に強く固定されており基板からの剝離、剝落を生じることはほとんどないが、付着力を強化する目的で基板と単分子膜または単分子層果積膜の間に接着層を設けることもできる。 さらに単分子 間形成条件例えば水相の水素 イオン 濃度、イオン機、水温、但体上げ下げ速度あるいは表面圧の選択等によって付着力を強化することもできる。

次に、A層、B層又は光吸取層の堆積膜の形成 方法は前記染料のロイコ体、フェノール性化合物 又は光吸収性物質にパインダーと水を添加した水 混和物を、ボールミル等を用いて粉砕混合した 技、指板等の上に従来の通常の方法で塗着して行

木発明に用いられる前型バインダーとしてはぜ

3.

この方法では、累積しても、成膜分子の向きの 交代はなく全ての層において、 棘水基が基板 15 億 に向いた X 型膜が形成される(第4図(b))。 反 対に全ての層において 親水基が基板 15 億 に向いた 累積膜は Z 型膜と呼ばれる(第4図(c))。

2型限は基板 15を水中から引上げるときにの み、基板面に有機分子を移し取ることによって得 られる。

以上述べた、本発明における単分子膜 または単 分子 累積膜を形成する基板は特に限定されない

ラチン、でんぷんのごとき天然高分子物、 硝酸 機 雄 案 、 カルポキシメチルセルローズのごとき 線 雄 案 誘 導 体 、 塩 化 ゴ ム 、 環 化 ゴ ム の ご と き 天 然 ゴ ム 可塑物などの半合成高分子物、ポリイソブチレ ン、ポリスチロール、テルペン樹脂、ポリアクリ ル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタアクリ ル酸エステル、ポリアクリルニトリル、ポリアク リルアミド、ポリ酢酸ピニル、ポリビニルアル コール、ポリビニルピロリドン、ポリア セタール 樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピリジン、ポ リピニルカルバゾール、ポリブタジエン、ポリス チレンープタジエン、ブチルゴム、ポリオキシメ チレン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミ ンハイドロクロライド、ポリ. (2-アクリルオキシ エチルジメチルスルホニウムクロライド) などの ごとき近合型合成高分子、フェノール樹脂、アミ ノ樹脂、トルエン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和 ポリエステル樹脂、アリル樹脂、ポリカーボネー ト、ポリアマイド樹脂、ポリエーテル樹脂、珪素 樹脂、フラン樹脂、チオコールゴムなどのごとき

総合近合型合成高分子、ポリウレタン、ポリ尿素、エポキシ樹脂などのごとき付加重合型樹脂が なげられる。

本発明における反射層の形成方法は従来実施されている通常の方法を用いることができ、それ等の中で例えば真空燕着法、スパッタリング法等が好ましい。

以上に説明した各層の形成方法を所期の目的とする構成に応じて順次組合せることにより、本発明に係わる光記録素子を容易に製造することができる。

次に、本発明に係わる光記録素子の構成の実施 態様を以下に示す。

(I) 第1図(a) は実施態様の1例を示し、染料のロイコ体からなるA層2、フェノール性化合物からなるB層4及びA層とB層の間に介在する光吸収性物質からなる光吸収層3からなる積層体を、基板1上に設けた反射層30上に前記B層4を介して支持して、基板/反射層/B層/光吸収層/A層の順に積層してなるものである。

録素子はA層とB層とを光吸収層によって隔離して構成されているので、赤外線照射によって光・収 収 層を溶触ない し昇 準 せしめて所望の位置 に 孔をあける ことにより、 A 層の染料のロイコ 体 と B 層のフェノール性化合物が接触して発色反応が進行し、 該位置に発色点を形成し情報を記録することができる。

(II) 第1図(b) は染料のロイコ体からなる A 暦 2 とフェノール性化合物からなる B 層 4 とを積層し、さらに該 B 層 4 の上に光吸収層 3 を設けて前の上に光吸収層 3 を設けて前の上に光吸収層 3 を介して支持し、基板/反射層/光吸収層/B 層/A 層の順に積層してなるものである。この場合 A 層 2 と B 層 4 とを逆にして、基板/反射層/光吸収層/A 層/B 層の順に積層してもよい。

さらに、他の例を示すと、第1図(c) に示す通り、A 暦 2 と B 暦 4 とを積層し、さらに 疎 A 暦 2 の上に光吸収層 3 を設けて積層体を形成し、B 層 4 を拡板 1 上に設けた 反射 暦 30上に支持し、基

さらに、他の例として前記秩層体のA層を基板上に設けた反射層上に支持し、基板/反射層/A層/光吸収層/B層の順に積層してもよく、又前記接層体を2段以上積重ねて最下層のA層又はB層を基板上に設けた反射層上に支持してもよい。

上記の構成において、前記積層体のA層、B層及び光吸収層のうち少なくとも一層が各構成物質の単分子膜又はその累積膜からなり、それ以外の層は堆積膜等により形成される。

その具体例を示すと、下記のとおりである。

- (1) A 層、B 層、光吸収層の全てが単分子膜又は その累積膜(以下、「LB膜」と記す)
- (2) A 層、光吸収層はLB膜、B 層は堆積膜
- (3) 光吸収層、B層はLB膜、A層は堆積膜
- (4) A 層、 B 層は L B 膜、 光吸 収 層 は 堆 積 膜
- (5) A 層は L B 膜、 B 層、 光吸 収 層 は 堆 積 膜
- (8) 光吸収層はLB膜、A層、B層は堆積膜
- (7) B 層は LB膜、 A 巻、光吸収層は堆積膜 上記 (I) の構成よりなる本発明に係わる光記

板/反射層/B層/A層/光吸収層の順に積層してなるものである。この場合、前記と同様にA層 2とB層4とを逆にして、基板/反射層/A層/ B層/光吸収層の順に積層してもよい。

また、上記の第1図(b)。(c)に示すいずれの構成においても前記の積層体を2段以上積重ねて基板上に設けた反射層上に支持してもよい。

上記 (Ⅱ) の構成において、前記積層体の A 層、 B 層及び光吸収層のうち少なくとも一層が各構成物質の単分子膜又はその累積膜からなり、 それ以外の層は堆積膜により形成される。

その具体例を示すと、前記実施磁様(I)の(1)~(7)に記したとおりである。

上記(II)の構成よりなる光記録素子は染料のロイコ体からなるA層とフェノール性化合物からなるB層とを密着せしめて構成されているが、従来、酸A層と該B層が接触すると発色反応が行われるために最初からA層とB層を接触せしめた構成からなる光記録楽子の実現は不可能であった。

しかしながら、本発明に係わる光記録素子においては、A層及び/又はB層が分子の高度の秩序性・配向性を有する単分子膜及びその累積膜によって構成されているため、分子内の非反応性部位を介して、反応性部位阿志を隔てることが可能となったのである。

即ち、フェノール性化合物の分子の反応性部位と発料のロイコ体の分子の反応性部位とが接触すれば発色が生ずるが、 缺分子の反応性部位と分子の非反応性部位 (例えばアルキル鎖) との接触では発色反応は行われない。

従って、分子の非反応性部位によって接触面が 構成されるように、単分子膜又はその累積膜を構成すればよい。接触面を構成する非反応性部位と フェノール性化合物の分子のものであると、染 のロイコ体の分子のものであるとを問わない。 例をあげれば、 疎水性部位(アルキル鎖)を接触 面とするように単分子膜又はその累積膜を形成すればよい。

光ディスクとして使用することができる。 該光ディスクから、情報を書き込んだり或いは読取ったりするための光ピックアップの光学系を有する情報記憶装置の 1 例を第 5 図に示す。

該情報記憶装置は、制御回路27と光ピックアップ光学系からなる書き込み手段と、本発明に係わる光記録案子と、出力回路28と光ピックアップ光学系からなる読取り手段とによって構成される。

書き込みは次のようにして行う。制御回路 27は 半導体レーザ 26の発振を制御する。従って、入力 情報は制御回路 27及び半導体レーザ 28によって光 信号に変換される。光信号 29は第5図に示す光 ピックアップ光学系を通って同期回転している光 ディスク 18の記録 層上に結像され、上述の発色メ カニズムにより発色記録される。

読取りは次のようにして行う。半導体レーザ 26 から発する低出力の連続発展光を読取り光として使う。低出力であるから、読取り中に発色記録が行われることはないからである。または他の可視

以上の実施機(I)、(II)においては反射 層は基板上に設けられているが、特に透明又板上 設ける基板を用いる場合には、反射層を基板上に 設けることなく、基板上に前記後層体を積層し、 設は単透明)/B層/光吸収層/A層/ 区射層を 基板に形成し、該透明又は半透明の基板を 過して光を照射する様に構成することもできる。

したがって本発明に係る光記録案子は主として

光用光額を読取り用光額として用いてもよい。

該読取り用光線は光ディスク18の基板表面に結像し反射されるが、反射率は発色点とそうでない箇所とで異なるから、この反射光を光ピックアップ光学系を通してフォトダイオード25の受光面にあてることにより電気信号に変換し、再生読み出しを行う。

又、A層、B層、光吸収層等を保護するために 最外層の表面に保護層を設けてもよい。そのよう な保護層用材料としては SiO₂ 等の誘電体、プラ スチック樹脂、他の重合性 LB膜等が好適であ

[実施例]

以下、実施例を示し、本発明をさらに具体的に 説明する。尚、下記において特に記述のない限り 「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を表 わすものとする。

合成例1 (光吸収性物質の合成例)

パナジウムフタロシアニン誘導体の合成例

尿 架 10部 と 10~ 15% りん酸 水 溶 液 1 部 を 混 合 溶

解した後、さらに無水フタル酸 2 部。 VOC 2 2 (パナジル塩) 10部及び

式(1)

で表わされる無水フタル酸の誘導体 8 部を加え、100 でにて 5 時間加熱した。冷却した後、 2 % 和NaOH水溶液100 部を加え、加水分解した後、 クロマトグラフィにより分離し、

式(1)

で示される m-アミノ 安息香酸誘導体 1 部と、 式 (N)

で示されるミヒラーズヒドロール1部を O₂N (ニトロベンゼン) 溶媒中に混合し、触 媒としてCH₃ SO₃H (パラトルエンスルホン 酸) 1 部を加えて、8 時間越流し、

式 (♥)

式 (1)

[式I中、Rは

を表わす] で示ざれる目的物質(バナジウムフタロシアニン誘導体) 0.1 部を得た。

合成例 2 (染料のロイコ体の合成例)

クリスタルバイオレットラクトン誘導体の合成例

で示されるトリフェニルメタン誘導体を生成した。

次に該生成物のトリフェニルメタン誘導体を 2酸化鉛(1部)存在下硫酸中で3時間加熱した 後、

式 (W)

で示されるクリスタルバイオレットラクトン誘導 体を得た。

次いで、これに苛性ソーダ水溶液を加え、 扇化 することにより、 の既に再生信号のコントラストを上げ、画質等の 向上を図ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図(a) ~ 第 1 図(c) は各々木発明に係わる 光記録業子の実施態様を示す概略構成断面図、第 2 図(a) ~ 節2図(c) は従来の光記録素子の記録 プロセスを示す説明図、第3図は単分子累積膜形 成装置の概略構成断面図、第4図(a) ~第4図 (c) は単分子累積膜の作製工程図及び第5図は情 報記位装置のプロック図である。

1,15… 基板

2 ··· A 厝

3,6…光级収層

4 ··· B 層 ·

5 … 助色剂層

7 ··· 発色削層

8 … レーザ光

9 … 発色光

10…水槽

12… 親永基

11… 水相

13… 疎水基

14… 仕切板

18…单分子膜

17…单分子果植膜

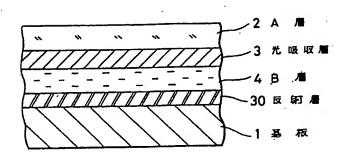
18… 光ティスク 20…1/4 被是板

19… 対物レンズ

21 --- 反射鏡

22…コリメートレンズ

第1図(a)



23… 偏光ビームスプリッタ 24…シリンドリカルレンズ

25… フォトダイオード 26…半導体レーザ

27… 制御回路(信号制御手段)

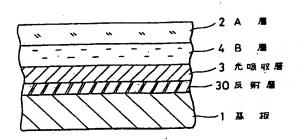
28…出力回路

29… 光信号

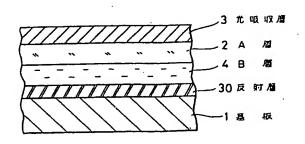
30… 反射層

代理人

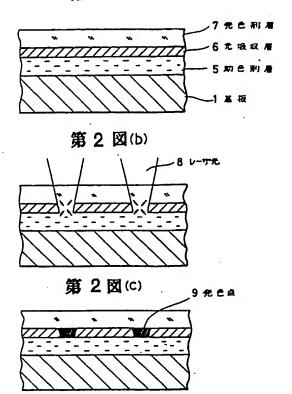
第1図(b)



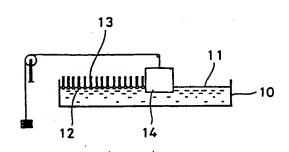
第 1 図(C)



第2図(a)



第3図



第4図(a)

